

No translation

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-020262

(43)Date of publication of application : 24.01.1989

(51)Int.Cl.

C08L 79/04
C08G 59/00
C08L 47/00
C08L 63/00

(21)Application number : 62-174831

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 15.07.1987

(72)Inventor : HIZA MISAO

MATSUMOTO TAKESHI
SOMEYA YOSHIAKI

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition excellent in heat resistance, impact resistance and water resistance, by mixing a resin comprising a cyanic ester component and a bismaleimide component with a liquid epoxy resin, a thermoplastic resin, a liquid polybutadiene resin, etc.

CONSTITUTION: A resin composition comprising 94W20wt.% resin composed of a cyanic ester component and a bismaleimide component with 2W50wt.% liquid epoxy resin, 2W50wt.% thermoplastic resin and 2W50wt.% liquid polybutadiene, liquid butadiene copolymer or liquid butadiene/acrylonitrile copolymer. The epoxy resin used can react with the resin composed of the cyanic ester component and the bismaleimide component, increase its tack and shorten its curing time. Said thermoplastic resin is used to improve impact resistance and is one compatible with the resin composed of the cyanic ester component and the bismaleimide component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

AN 1989:596074 CAPLUS
DN 111:196074
ED Entered STN: 25 Nov 1989
TI Heat-, impact-, and water-resistant thermosetting resin compositions with good tackiness
IN Hiza, Misao; Matsumoto, Takeshi; Someya, Yoshiaki
PA Yokohama Rubber Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L079-04

ICS C08G059-00; C08L047-00; C08L063-00

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	-----	-----	-----	-----
PI JP 01020262	A	19890124	JP 1987-174831	19870715 <--
PRAI JP 1987-174831		19870715		

AB The title compns., useful for impregnating into highly extended carbon fibers, contain bismaleimide-cyanate ester copolymers 20-94, liquid epoxy resins 2-50, thermoplastic resins 2-50, and functional group-containing liquid polybutadiene or NBR 2-50%. Thus, BT 2160 (I; bismaleimide-cyanate ester copolymer) 50, ELA 128 (II; epoxy resin) 10, powdered PES 4100-PF [poly(ether sulfone)] 20, powdered T250-API-50 (nylon 12) 20, BN 1015 (maleic anhydride-modified polybutadiene) 15, a catalyst (III) 0.2, and Zn octoate (IV) 0.02 part were thoroughly mixed and sheeted. The sheet (A) was impregnated into carbon fibers to prepare a uniaxial carbon fiber prepreg, 36 sheets of which were laminated and cured at 177° and 7.5 kg/cm² for 2 h to show compression strength 32.1 kg/mm² after shocking, compared with 18.0 kg/mm² for a control from a sheet from I 90, II 10, III 0.2, and IV 0.02 part. The thermoset A showed glass transition temperature 210° initially and 175° after kept at 80° and 100% relative humidity for 7 days.

ST heat resistance bismaleimide resin; impact resistance bismaleimide resin; water resistance bismaleimide resin; tackiness bismaleimide resin blend; carbon fiber thermosetting resin prepreg; bismaleimide cyanate copolymer blend thermosetting; liq epoxy resin tackiness improver; polyether sulfone impact resistance improver; nylon impact resistance improver; maleic anhydride modification polybutadiene thermoset

IT Plastics, reinforced

RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(bismaleimide-cyanate ester copolymer-epoxy resin-thermoplastic resin-functional group-containing polybutadiene (or NBR) blends, carbon fiber-reinforced)

IT Heat-resistant materials

Water-resistant materials
(bismaleimide-cyanate ester copolymers, containing liquid epoxy resins and thermoplastic resins and functional group-containing liquid polybutadiene or NBR)

IT Polyamides, uses and miscellaneous

Polyesters, uses and miscellaneous

RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)

(blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins, maleated polybutadiene and functional group-containing vinyl polymers, prepgs)

IT Polyesters, uses and miscellaneous

RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)

(blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, maleated polybutadiene and thermoplastic resins, prepgs)

IT Carbon fibers, uses and miscellaneous

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(reinforcement, for bismaleimide-cyanate ester copolymer-epoxy

- resin-thermoplastic resin-functional group-containing polybutadiene (or NBR) blends, prepreg laminate from)
- IT Rubber, nitrile, uses and miscellaneous
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(carboxy-terminated, blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins and polyether sulfones, preprints)
- IT Rubber, butadiene
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(of 1,2-configuration, maleated, BN 1015, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins and polyesters, heat-, impact- and water-resistant, with good tackiness)
- IT Polysulfones, uses and miscellaneous
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(polyether-, blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins and functional group-containing vinyl polymers, preprints)
- IT Polyimides, uses and miscellaneous
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(polyether-, blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins, maleated polybutadiene and saturated polyesters, preprints)
- IT Polyethers, uses and miscellaneous
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(polyimide-, blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins, maleated polybutadiene and saturated polyesters, preprints)
- IT 7440-44-0, Carbon, uses and miscellaneous
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(carbon fibers, reinforcement, for bismaleimide-cyanate ester copolymer-epoxy resin-thermoplastic resin-functional group-containing polybutadiene (or NBR) blends, prepreg laminate from)
- IT 80-05-7D, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epichlorohydrin and functional group-containing vinyl polymers 106-89-8D, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers, bisphenol A and functional group-containing vinyl polymers 693-57-2D, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers, functional group-containing vinyl polymers and polyether sulfones
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(heat- and impact- and water-resistant, with good tackiness)
- IT 108-31-6D, 2,5-Furandione, reaction products with polybutadiene, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers and epoxy resins 9003-17-2D, maleated, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers and epoxy resins 25667-42-9D, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers and functional group-containing vinyl polymers 29294-36-8D, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins and maleated polybutadiene 68508-55-4D, polymers with epoxy resins and functional group-containing vinyl polymers 68508-55-4D, polymers with epoxy resins, maleated butadiene rubber and polyesters 108599-01-5D, Epiclon TSR 601, polymers with bismaleimide-cyanate ester copolymers and polyether sulfones
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(heat-, impact- and water-resistant, with good tackiness)
- IT 9003-18-3
RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
(rubber, carboxy-terminated, blends with bismaleimide-cyanate ester copolymers, epoxy resins and polyether sulfones, preprints)

DERWENT-ACC-NO: 1989-066601

DERWENT-WEEK: 198909

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting resin compsn. for carbon fibre prepreg -
comprises cyanate ester- bis:maleimide resin liq. epoxy!
resin, thermoplastic resin, liq. butadiene! or
butadiene!-acrylonitrile! copolymer

PATENT-ASSIGNEE: YOKOHAMA RUBBER CO LTD [YOKO]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0174831 (July 15, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 01020262 A	January 24, 1989	N/A	004	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01020262A	N/A	1987JP-0174831	July 15, 1987

INT-CL (IPC): C08G059/00, C08G063/00, C08L047/00, C08L079/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01020262A

BASIC-ABSTRACT:

A thermosetting resin compsn. comprises mainly 94-20 wt. % resin comprising a cyanate ester and bismaleimide; 2-50 wt. % liq. epoxy resin; 2-50 wt. % liq. polybutadiene or liq. butadiene/acrylonitrile copolymer.

The cyanate/bismaleimide resin is pref. e.g. BT Resin available from MITN. The liq. epoxy resin is pref. reacted with the cyanate ester/bismaleimide resin to improve the compatibility with moulding jigs and to reduce the hardening time. It is pref. e.g., diepoxide of bisphenol having mol. wt. = upto 300 and epoxy equiv. = upto 300 available from SUMO. The thermoplastic resin is pref. compatible with the cyanate ester/bismaleimide resin (e.g. satd. polyester, polyether sulphone, polyphenylene sulphide, polyurethane, polyetherimide or polyether) or one dispersible into the resin (e.g., Nylon). The liq. polybutadiene is pref. modified by maleic anhydride.. The copolymer pref. has terminal COOH gps. or a reaction product of butadiene with epoxy resin. The compsn. is opt. blended with a hardener (e.g. triethylamine or Zn octylate). The compsn. is hardened at 150-300 deg. C under a pressure = 0.1-500 kg/cm².

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is usable for impregnating into highly tensile carbon fibre to provide prepreg. The laminated board prep'd. from the prepreg sheets has good resistance against heat, impact and water.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION CARBON FIBRE PREPREG COMPRISING
CYANATE ESTER DI MALEIMIDE RESIN LIQUID POLYEPOXIDE RESIN
THERMOPLASTIC RESIN LIQUID POLYBUTADIENE POLYBUTADIENE
POLYACRYLONITRILE COPOLYMER

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYETHER SULPHONE POLYPHENYLENE SULPHIDE ETHER IMIDE MALEIC
ANHYDRIDE

DERWENT-CLASS: A18 A21 A26

CPI-CODES: A04-B02; A04-B04; A05-A01B; A05-J; A05-J01A; A07-A04; A07-A04A;

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-20262

⑬ Int.Cl.

C 08 L 79/04
 C 08 G 59/00
 C 08 L 47/00
 63/00

識別記号

L R A
 N J Q
 L K K
 N K A

庁内整理番号

8016-4J
 6681-4J
 6770-4J
 6681-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 热硬化性樹脂組成物

⑯ 特願 昭62-174831

⑰ 出願 昭62(1987)7月15日

⑱ 発明者 日座 操 神奈川県平塚市袖ヶ浜19-37

⑲ 発明者 松元 剛 神奈川県平塚市徳延490

⑳ 発明者 染谷 佳昭 神奈川県平塚市袖ヶ浜19-37

㉑ 出願人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号

㉒ 代理人 弁理士 小川 信一 外2名

明細書

1. 発明の名称

热硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

シアノ酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂94~20重量%と、液状エポキシ樹脂2~50重量%と、熱可塑性樹脂2~50重量%と、液状ポリブタジエンあるいは液状のブタジエンーアクリロニトリル共重合体2~50重量%とからなる熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、耐熱性を損なうことなく、耐衝撃性、耐水性に優れた熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

(従来技術)

最近、カーボン繊維に樹脂を含浸させ、硬化させることにより得られる複合材、いわゆるカーボン繊維強化プラスチックス（以下、CPRPという）が航空機の一次構造材等として広範

に亘って使用されるようになった。

従来、カーボン繊維含浸用樹脂としては、主としてエポキシ樹脂組成物が用いられており、特に耐熱性を目的とする場合にはテトラグリシルジアミノジフェニルメタン（TGDDM）のエポキシ樹脂に硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン（DDS）を加えてなるエポキシ樹脂組成物が広く用いられてきた。しかし、このTGDDM/DDS系のエポキシ樹脂組成物は、優れた初期耐熱性およびカーボン繊維との接着性を有するが、吸湿により耐熱性が著しく低下すること及び衝撃後の圧縮強度が低い等の欠点がある。このように従来のエポキシ樹脂組成物は、高い耐熱性、耐衝撃性を必要とする等の航空機用一次構造材としての用途には満足的なものではない。更に、シアノ酸エステル成分とビスマレイミド成分で構成される熱硬化性樹脂（特開昭52-31279号、54-30440号の各公報参照）は、優れた耐熱性を有するものの耐衝撃性が十分ではないという問題がある。

(発明の目的)

本発明は、耐熱性、耐衝撃性に優れた、高伸度、中弾性カーボン繊維の含浸用として好適なプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

(発明の構成)

このため、本発明は、シアン酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂98～50重量%と、液状エポキシ樹脂2～50重量%と、熱可塑性樹脂2～50重量%と、液状ポリブタジエンあるいは液状のブタジエンーアクリロニトリル共重合体2～50重量%とからなる熱硬化性樹脂組成物を要旨とするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

(1) シアン酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂。

シアン酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂は公知である（例えば、特公昭52-31279号、特公昭54-30440号）。この樹脂として、市販品（B T樹脂、三菱瓦斯化学

社製）を使用することができる。この樹脂の使用量は、94～20重量%である。

(2) 液状エポキシ樹脂。

本発明において使用するエポキシ樹脂は、液状でなければならない。これは、以下の理由による。シアン酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂それ自身は、タックが少なく、プリプレグ用樹脂としてはプリプレグの積層成形上、治具形状にフィットしない問題があり、好ましくない。一方、液状エポキシ樹脂は、シアン酸エステル成分とビスマレイミド成分から構成される樹脂と反応し、そのタックをあげ、硬化時間を短縮できる。それ故、液状エポキシ樹脂は、タックをあげ、短時間で硬化させるために好都合だからである。

本発明において効果的に使用し得る液状エポキシ樹脂としては、分子量500以下、エポキシ当量300以下のものが好ましく、例えば、次のようなビスフェノール類のジエポキシドがある。

シェル化学社：エピコート 801, 802, 807, 808, 815, 819, 827, 828, 871.

ダウケミカル社：D.E.R.317, 330, 331, 332, 333, 337, 383, 324, 325, 361, 365.

チバガイギー社：Araldite GY 250, 260, 280, .

住友化学工業社：ELA115, 117, 121, 127, 128, 134.

本発明に使用される液状エポキシ樹脂の量は、上述のタックを出すために、2～50重量%である。

なお、シアン酸エステル成分とビスマレイミド成分から構成される樹脂90～30重量%に対し、液状エポキシ樹脂は10～70重量%であることが好ましい。

(3) 热可塑性樹脂。

本発明において使用する热可塑性樹脂は、耐衝撃性を向上させるためのものであり、シアン

酸エステル成分とビスマレイミド成分で構成される樹脂と相溶するものである。例えば、飽和ポリエステル、ポリエーテルサルファン、ポリフェニレンサルファイト、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、ポリエーテル等がある。また、ナイロンのように相溶しなくとも分散していくてもよい。これら熱可塑性樹脂は、2種以上併用して用いることもでき、また、他の成分と加熱攪拌等により混合される。特に、粉末状の熱可塑性樹脂を用いると、容易に混合できるので好ましい。混合した樹脂はシート化し、繊維に含浸させてプリプレグを作製すればよい。

熱可塑性樹脂の使用量は、2～50重量%である。

(4) 液状のポリブタジエンあるいは液状のブタジエンーアクリロニトリル共重合体。

本発明において使用するポリブタジエンあるいはブタジエンーアクリロニトリル共重合体は、液状であり、かつ反応性の官能基を有するものでなければならない。これは、以下の理由によ

る。

シアノ酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂それ自身は、タックが少ない。したがって、プリプレグ用樹脂としては、プリプレグの積層成形上、治具形状にフィットしない問題があり、好ましくない。また、反応性の官能基を有するポリブタジエンあるいはブタジエンーアクリロニトリル共重合体は、シアノ酸エステル成分とビスマレイミド成分とから構成される樹脂と反応し、樹脂の耐熱性を損なうことなく、耐衝撃性を向上できる。それ故、ポリブタジエンあるいはブタジエンーアクリロニトリル共重合体はタックをあげ、耐衝撃性を向上させるために好都合である。

本発明において効果的に使用し得る液状のポリブタジエンとしては、無水マレイン酸変性した液状ポリブタジエン、例えば、BN-1015(日本曹達社製)、Poly bd-R45MA(出光石油化学社製)等がある。

また、液状のブタジエンーアクリロニトリル

共重合体としては、カルボキシル基末端ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、例えば、GT BN(宇部興産社製)等がある。このカルボキシル基末端ブタジエンーアクリロニトリル共重合体としては、エポキシ樹脂とあらかじめ反応させた樹脂、例えば、TSR 601(大日本インキ社製)のようなものも使用できる。

本発明で使用される液状のポリブタジエンあるいは液状のブタジエンーアクリロニトリル共重合体の量は、2~50重量%である。

(5) 本発明の樹脂組成物は、それ自体加熱により硬化して耐熱性樹脂となる性質を有しているが、硬化を促進させる目的で通常は触媒を含有させて使用する。このような触媒としては公知のもの(例えば、特公昭52-31279号公報記載のトリエチルアミン等の第三級アミン、オクチル酸亜鉛等の有機金属化合物)を用いる。

本発明の樹脂組成物を硬化させるための温度は、硬化剤や触媒の有無、組成成分の種類などによっても変化するが、通常 150~300 ℃の範

囲で選ばれればよい。加熱硬化に際しては圧力を加えることが好ましく、圧力は 0.1~500kg/cm² の範囲で適宜に選ばれる。

本発明の組成物には、樹脂組成物本来の性能が損なわれない範囲で難燃剤等公知の各種添加剤が含まれる。

以下に実施例および比較例を示して本発明の効果を具体的に説明する。

実施例 1

下記表1に示す配合量(重量%)で BT 樹脂の BT-2160(三菱瓦斯化学社製)とエポキシ樹脂 ELA-128(住友化学工業社製)と無水マレイン酸変性ポリブタジエン BN-1015(日本曹達工業社製)とポリエーテルサルファン粉末の PES 4100-PP(住友化学工業社製)とナイロン12粉末 T250-AP1-50(ダイセルヒュルス社製)を混合した。更に、所定量の触媒を加えよく混合後、この樹脂をシート化し、炭素繊維に合浸させて一方向炭素繊維プリプレグを作製した。このプリプレグを36プライ積層し、177℃、2時間で加

圧(7.5kg/cm²)しながら硬化させた。

このサンプルの衝撃後の圧縮強度を表1に示す。この値は、後記比較例からわかるように、本発明の樹脂組成により大幅に改善された。なお、表1中、T_g はガラス転移温度である。

実施例 2

表1に示す配合量で BT-2160、BN-1015、ELA-128、PES 4100-PP、飽和ポリエーテル バイロン300(東洋紡績社製)を混合後シート化し、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度とT_gを表1に示した。

実施例 3

表1に示す配合量で BT-2160、BN-1015、ELA-128、バイロン300、ポリエーテルイミド ULTEM 1000-999(エンジニアリングプラスチックス社製)を混合してシート化し、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度とT_gを表1に示した。

実施例 4

表1に示す配合量でBT 2160、PES 4100-PP、ナイロン12粉末、カルボキシル基末端ブタジエンーアクリロニトリル共重合体-エポキシ樹脂混合物TSR-601(大日本インキ化学工業社製)を混合してシート化し、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度とTgを表1に示した。

实施例 5

表 1 に示す配合量で BT 2160、TSR 601、PES 4100-PP を混合してシート化し、実施例 1 と同様にしてサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度と T_g を表 1 に示した。

比較例 1

表1に示す配合量でBT 2160とELA 128を混合してシート化し、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度は実施例に比べかなり低い。

比較例 2

表 1 に示す配合量で BT 2160、TSR 601、BLA 128 を混合してシート化し、実施例 1 と同様に

試験 番号	被験 物	真 空 度			減 圧			比 較 度		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
BT-2160		50	50	50	50	50	50	50	50	50
BN-1015		15	15	15	10	10	10	10	10	10
BLA 128		10	10	10	20	20	30	10	10	20
4100-PP 4100-API-500 4100-ULTR	(PES 4100-PP) (T250-API-500) (ULTR)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
T SR-601 T-422-258 カーボン繊維		0.2 0.02								
レジンのTg(℃)		210	200	208	209	200	210	195	198	
脱水後のTi(℃) (80℃, 1000 RPM, 7日)		175	155	177	175	169	186	180	182	
出露後の圧縮強度 (kg/cm ²)		32.1	32.5	31.8	32.0	30.5	18.0	22.0	28.0	

してサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度は実施例に比べかなり低い。

比較例 3

表1に示す配合量でBT 2160、ELA 128、PES 4100-PF、バイロン300を混合してシート化し、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。このサンプルの衝撃後の圧縮強度は実施例に比べ低い。

(本頁以下余白)

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、シアノ酸エステル成分とビスマレイミド成分から構成される樹脂と液状エボキシ樹脂、液状ポリブタジエンあるいはブタジエンーアクリロニトリル共重合体、更に熱可塑性樹脂を分散させて混合することにより、耐熱性、耐衝撃性、耐水性に優れ、かつタックの良好な、高伸度カーボン繊維の含浸用としては好適なプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

代理人 弁理士 小川信一
 弁理士 野口賢和
 弁理士 斎下彦